УДК 553.985:547.537.54.02

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АСФАЛЬТИТА ИВАНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров*, С.В. Носова*

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru
*Томский политехнический университет
E-mail: kveskobb@ngf.tomsk.ru

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии проанализирован молекулярный состав моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения. Установлено, что в отличие от большинства нефтей и природных битумов, асфальтит характеризуется необычным составом соединений практически всех изобарно-гомологических рядов этого класса углеводородов. К числу особенностей их состава относятся, во-первых, явное преобладание 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов состава C_{13}–C_{22} с изопреноидной цепью нерегулярного строения. Такие соединения являются производными изорениератина – каротиноида, который содержится в аноксигенных фотосинтезирующих зеленых серных бактериях семейства Chlorobiaceae (род Chlorobium). Во-вторых, среди алкилтолуолов состава C_{13}–C_{25} явно преобладают орто-изомеры, что указывает на невысокий уровень катагенной преобразованности объекта. В-третьих, н-алкилбензолы практически отсутствуют в ряду моноалкилбензолов. Последние представлены полным набором изомеров фенилалканов состава C_{17}–C_{19}. Такие соединения в составе природных битумов идентифицированы впервые.

Введение

Изучение состава моноциклических ароматических углеводородов (МАУ) нефтей и родственных природных объектов имеет важное значение для решения некоторых вопросов геохимии органического вещества осадочных пород [1–14]. В этой связи несомненный интерес могут представлять геоорганические объекты, для которых выявлены специфические условия на одном или нескольких этапах их генезиса. Одним из таких объектов, по нашему мнению, является высокосернистый асфальтит Ивановского месторождения жильного типа, залегающий в соляной толще на относительно небольшой (400...420 м) глубине [15, 16]. Ранее нами было показано [17], что источником для формирования залежи ивановского асфальтита являлась тяжелая высокосернистая нефть или мальта, генерированная на начальных стадиях катагенеза морскими карбонатами или морскими смешанными карбонатами, седименто- и диагенез которых осуществлялся в прибрежно-морских условиях в анокислительной обстановке в условиях сероводо-

родного заражения. Исходная биомасса на стадиях седименто- и диагенеза подвергалась глубокой микробиальной переработке. В то же время генерированная нефть на путях миграции и в залежи не была подвергнута глубокой биодеградации. То есть, асфальтит, несмотря на низкую глубину залегания, не относится по классификации [18] к нафтидам регрессивного (гипергенного) рода. Состав МАУ ивановского асфальтита ранее не был изучен.

Целью настоящей работы является установление структурно-группового и индивидуального состава алкилированных производных бензола, присутствующих в ивановском асфальтите.

Экспериментальная часть

Характеристика элементного, функционального, группового состава асфальтита Ивановского месторождения, молекулярного состава некоторых углеводородных и гетероатомных компонентов его масел была опубликована нами ранее [17, 19]. В настоящей работе основное внимание было уделено изучению состава МАУ.

Анализ состава МАУ проводился на хромато-масс-спектрометре Hewlett Packard 6890/5973. Условия анализа были идентичны описанным в [17]. Для установления характера молекулярно-массового распределения моно-, би-, три- и тетразамещенных бензолов использовались их характеристичные осколочные ионы с m/z=91, 105, 119 и 133 соответственно [3, 20]. Идентификация соединений, соответствующих различным пикам в масс-фрагментограммах, основывалось на их масс-спектрах.

Результаты и их обсуждение

Полученные нами результаты свидетельствуют о существенном отличии состава МАУ ивановского асфальтита от состава МАУ, характерного для большинства нефтей. В самом деле, в нефтях обычно преобладают н-алкилбензолы (m/z=91) [2, 3, 7, 9, 13, 21]. В меньших концентрациях представлены алкилтолуолы и алкилксилолы. Содержание этилалкил- и пропилалкилбензолов минимально. В единичных образцах идентифицированы гомологические ряды моноалкилбензолов с изопреноидной цепью [5, 10], 3-фенил-4-метилалканов [7, 13, 21], 1,2-диалкилбензолов [22], а также тетразамещенных бензолов с изопреноидной цепью нерегулярного строения (1-алкил-2,3,4-триметилбензолы и 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы) [1, 3, 4, 6, 8, 12, 23].

Первая особенность состава МАУ масляной фракции ивановского асфальтита заключается в том, что в масс-фрагментограммах, построенных по ионам с m/z=91, 105, 119 и 133, наибольшая интенсивность пиков наблюдается в последнем случае (рис. 1). В максимуме молекулярно-массового распределения тетразамещенных бензолов (C_{20}) она в два раза превышает интенсивность максимального пика в других изобарно-гомологических рядах.

Рассматриваемый гомологический ряд тетразамещенных бензолов представлен соединениями, содержащими длинную изопреноидную цепь нерегулярного строения. Это подтверждается очень сильной интенсивностью «псевдомолекулярного» иона с m/z=134 в их масс-спектрах, свидетельствующего о перегруппировке Мак-Лафферти, характерной для алкилбензолов с разветвлением у γ-атомов углерода алкильного заместителя [20].

Такие соединения впервые идентифицированы в нефти месторождения Шакалык-Астана [1, 3]. В работе [1] сообщается о их наличии и в других нефтях, в частности, в нефтях Прикаспия (месторождение Каражанбас) и Восточной Сибири (месторождение Средне-Ботуобинское). Гораздо позже они были обнаружены зарубежными [4, 6, 8, 12] и отечественными [22, 23] учеными в нефтях и экстрактах осадочных пород. Найденные соединения относят по генезису к производным каротино-

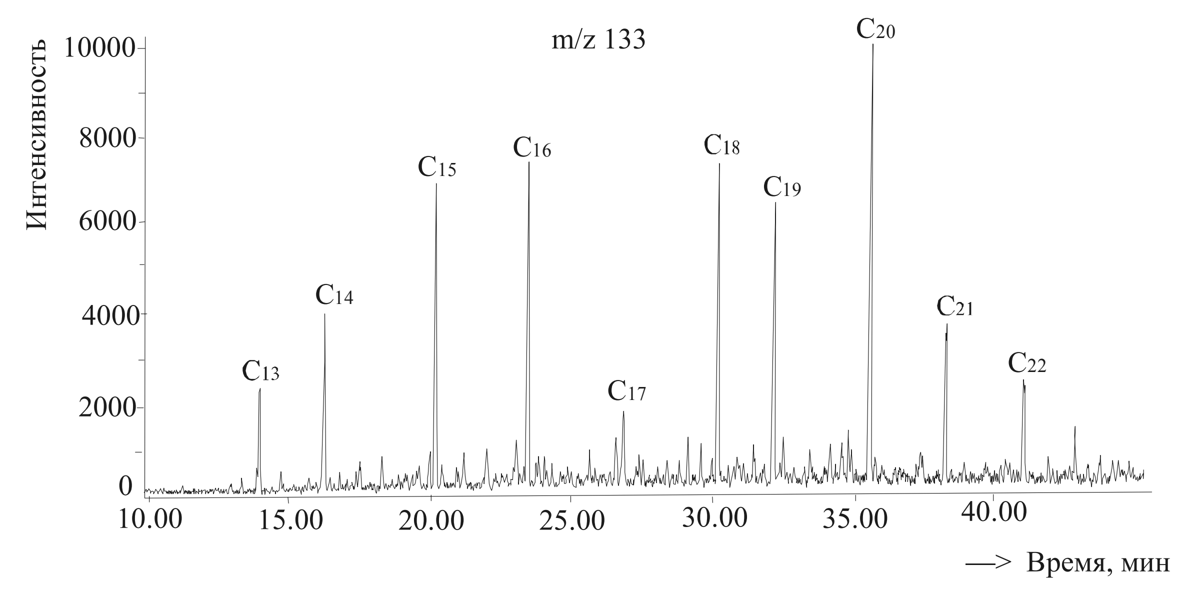


Рис. 1. *Масс-фрагментограмма МАУ ивановского асфальтита по иону с m/z=133*

а)

б)

Рис. 2. Химическая структура: а) 1-(3,7-диметилнонил)-2,3,6-триметилбензола и б) изорениератина

идных соединений. Наиболее часто встречающиеся 1-алкил-2,3,6-триметилбензолы с изопреноидной цепью нерегулярного строения (рис. 2, *а*) связывают с наличием в исходной биомассе каротиноидов, таких как изорениератин (рис. 2, *б*), который содержится в фотосинтезирующих зеленых серных бактериях семейства Chlorobiaceae [4, 12, 25, 26], рода Chlorobium. Последние в свою очередь относятся к группе аноксигенных фототрофных бактерий, осуществляющих окисление сероводорода или серы до сульфатов [26]. Таким образом, преобладание вышеназванных тетразамещенных бензолов еще один дополнительный довод в пользу установленной в [17] анокислительной обстановки седименто- и диагенеза нефтематеринских пород, генерировавших тяжелую нефть, послужившую исходным материалом для формирования монолитной жилы ивановского асфальтита.

Как видно из рис. 3, второе место по относительной интенсивности пиков в масс-фрагменто-

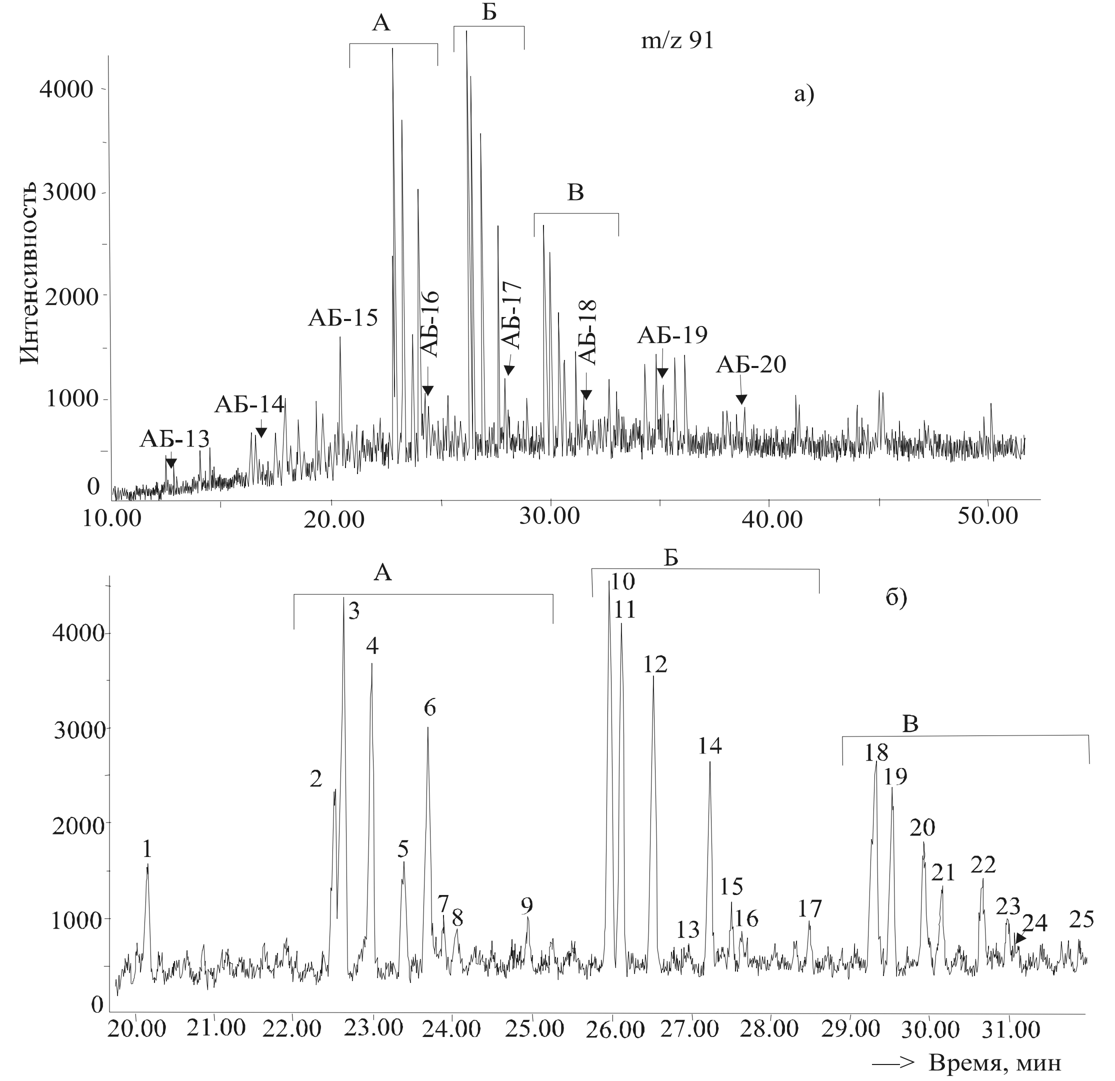


Рис. 3. Масс-фрагментограмма МАУ ивановского асфальтита по иону с m/z=91 (а) и ее участок в области τ=20...32 мин (б)

грамме занимают моноалкилбензолы (*m/z*=91). Обращает на себя внимание необычный состав этих соединений. В самом деле, в отличие от большинства нефтей, где преобладают н-алкилбензолы, в нашем случае их относительное содержание невелико (пики от АБ-13 до АБ-20 на рис. 3, *а*).

На масс-фрагментограмме преобладают три чередующиеся, практически одинаковые серии пиков (рис. 3, *б*). Полученные масс-спектры свидетельствуют о том, что пики 5, 13, 21 соответствуют 1-алкил-2,3,6-триметилбензолам (см. выше) с общим числом атомов углерода в молекуле C_{16}, C_{17} и C_{18}. Пики 1, 7, 15, 23 соответствуют н-алкилбензолам состава C_{15}–C_{18} Пики 8, 16, 24 соответствуют н-алкилтолуолам (*m/z*=105). Таким образом, необычными моноалкилбензолами в каждой группе являются лишь пять соединений. В группе А – 2, 3, 4, 6, 9, в группе Б – 10, 11, 12, 14, 17, в группе В – 18, 19, 20, 22, 25. Масс-спектры этих соединений позволяют отнести их к изомерам фенилалканов состава C_{17}, C_{18} и C_{19} с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи (рис. 4). Наличие таких соединений является второй особенностью состава МАУ ивановского асфальтита.

Все пять соединений, входящие в состав однородных групп, характеризуются одинаковым значением массы молекулярного иона, то есть являются изомерами. Для группы А – это *m/z*=232 ($C_{17}H_{28}$), для группы Б – *m/z*=246 ($C_{18}H_{30}$), для группы В – *m/z*=260 ($C_{19}H_{32}$). Масс-спектры этих соединений свидетельствуют о наличии разветвления у α-атома углерода алкильной цепи. Это доказывается крайне низкой интенсивностью «псевдомолекулярного» иона (*m/z*=92) и наличием осколочных ионов, соответствующих бензильному разрыву основной цепи и алкильного заместителя в α-положении. К ним относятся осколочные ионы 232→161, 147 для пика 2, 232→147, 175 для пика 3,

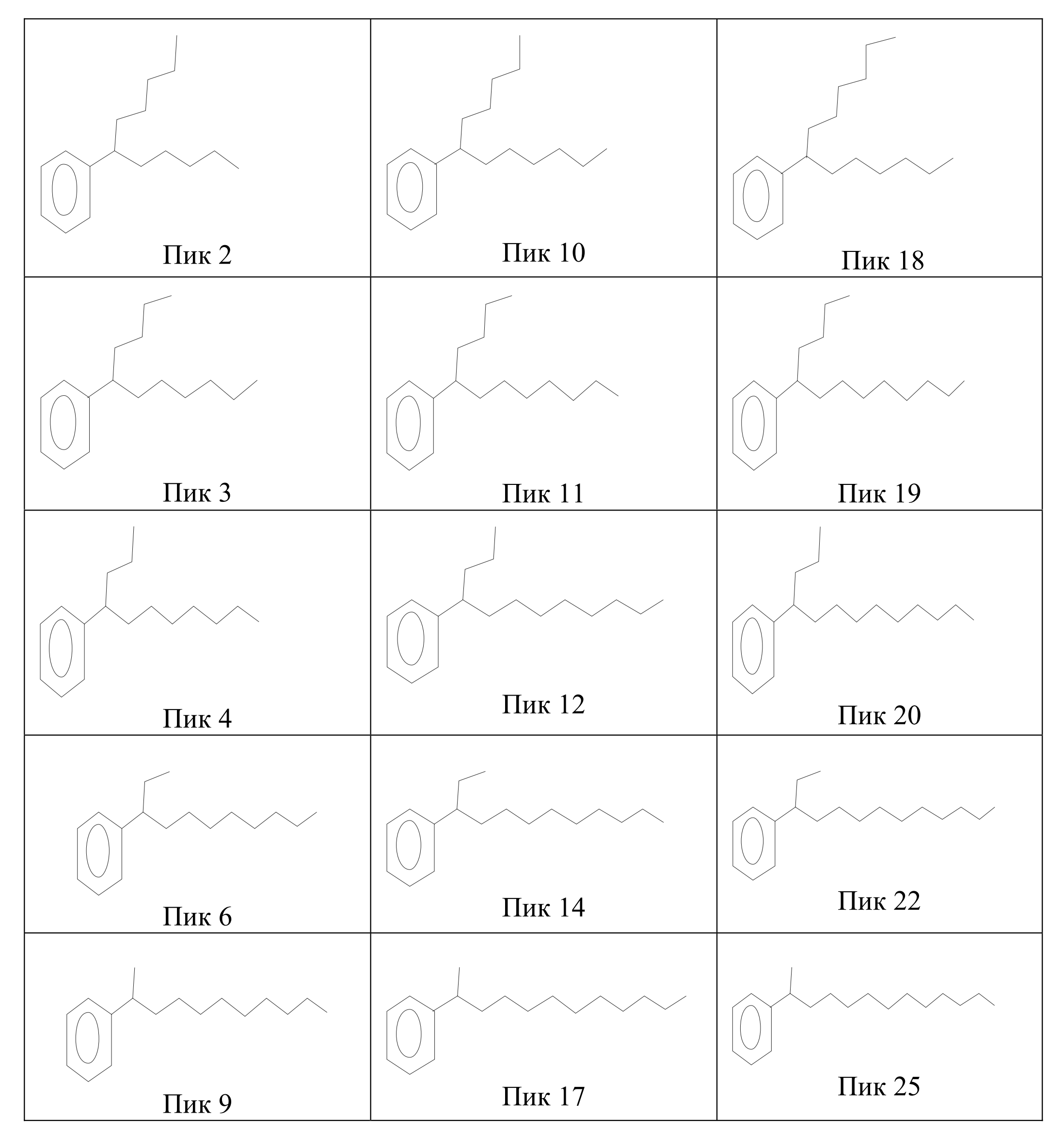


Рис. 4. *Структуры идентифицированных фенилалканов. (Номера пиков соответствуют обозначениям на рис. 3, б)*

(рис. 5), 246→161, 175 для пика 10, 260→217, 133 для пика 20 и т. д.

Выявленные особенности масс-спектров обнаруженных нами моноалкилбензолов легко объясняются в рамках закономерностей масс-спектрометрического поведения алкилпроизводных бензола [20].

Обращает на себя внимание, что масс-спектры изомера, элюирующегося последним в каждой из трех однородных групп (пики 9, 17, 25 на рис. 3, *б*), явно отличаются от масс-спектров других изомеров. На примере масс-спектра, представленного на рис. 6, видно, что это отличие главным образом заключается в том, что основным фрагментным ионом является ион с m/z=105, обычно характерный для алкилтолуолов [3, 20]. Однако, для последних согласно [20] кроме иона с m/z=105 должен наблюдаться интенсивный «псевдомолекулярный» ион (m/z=106), который практически отсутствует в масс-спектрах пиков 9, 17 и 25.

Мы считаем, что представленный на рис. 6 масс-спектр соответствует соединению, содержащему метильную группу в α-положении основной цепи. Одновременно для такого соединения исчерпана возможность дальнейшего распада иона бензильного типа через перегруппировочный процесс Н-1 [20] с образованием осколочного иона с m/z=91.

Следует отметить, что низкая относительная интенсивность пиков 9, 17, 25 на рис. 3, *б*, идентифицированных нами как 2-фенилалканы состава C_{17}, C_{18}, C_{19}, не соответствует их фактическому содержанию в

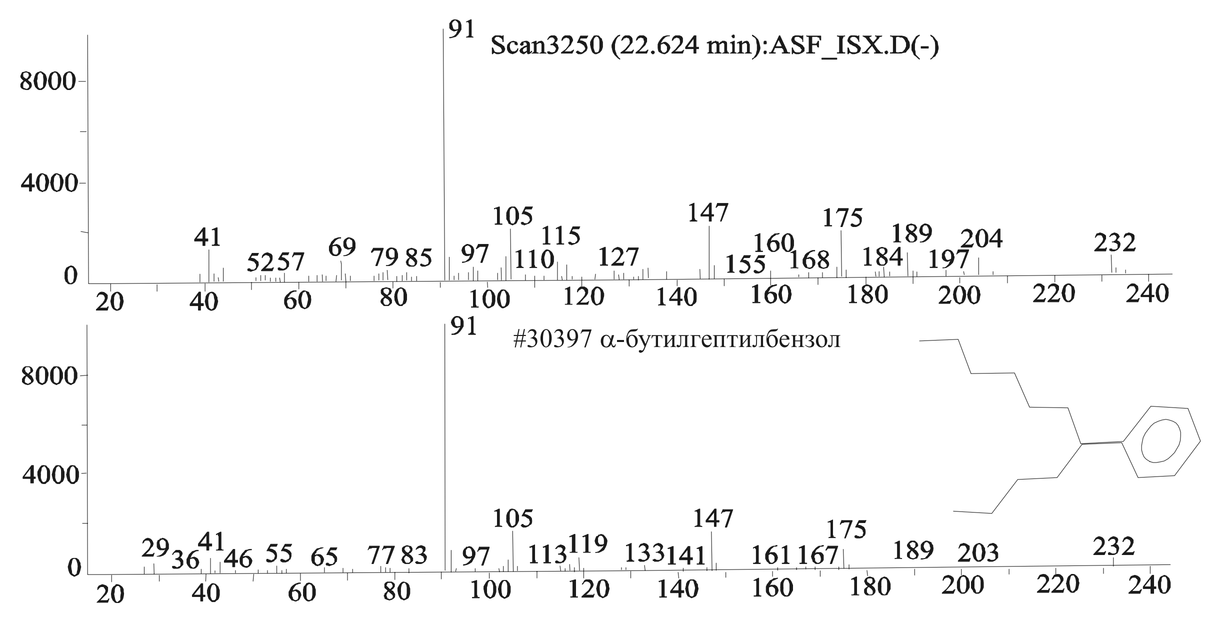


Рис. 5. Масс-спектр пика 3 на рис. 3, б, и его идентификация

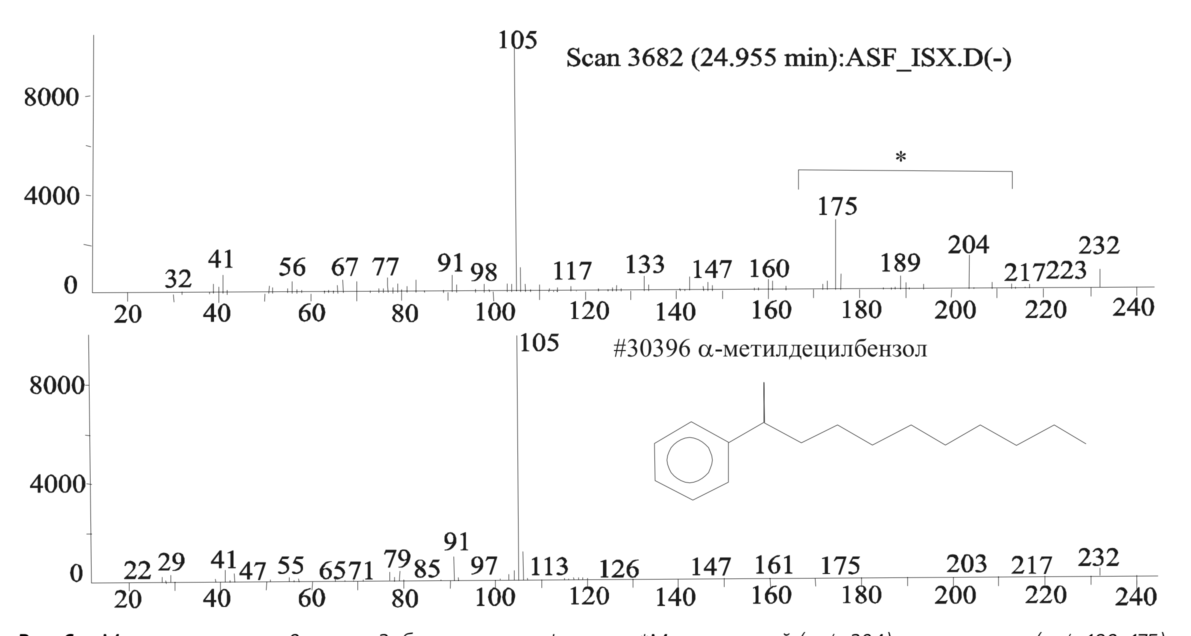


*Рис. 6. Масс-спектры пика 9 на рис. 3, б, и его идентификация. *Молекулярный (m/z 204) и осколочные (m/z 189, 175) ионы диметилпропилбензотиофена, соэлюированного с α-метилдецилбензолом*

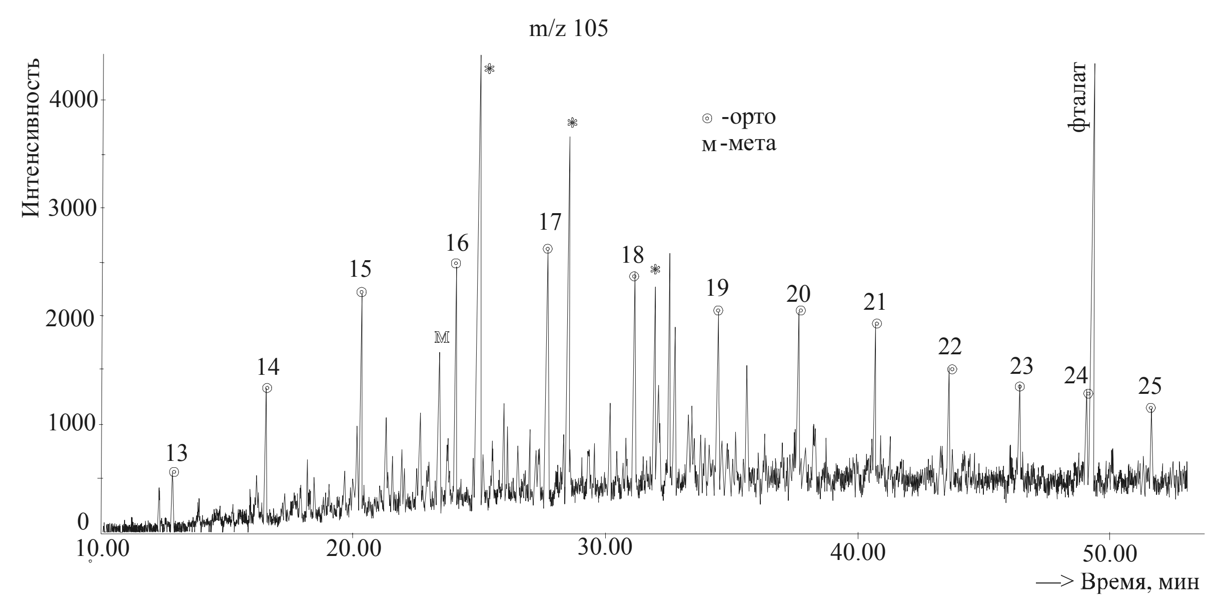


Рис. 7. *Масс-фрагментограмма МАУ ивановского асфальтита по иону с m/z=105. *Пики 9, 17, 25 на рис. 3, б*

смеси алкилбензолов. Как видно из рис. 7, при записи масс-фрагментограммы по характеристичному для 2-фенилалканов фрагментному иону с m/z=105 интенсивность их пиков соизмерима с интенсивностью пиков других изомеров фенилалканов.

Кроме того, рис. 7 демонстрирует еще одну особенность состава МАУ ивановского асфальтита. Она заключается в явном преобладании 1-алкил-2-метилбензолов (орто-изомеры) над 1-алкил-3-метилбензолами (мета-изомеры). По мнению большинства исследователей [2, 3, 7, 9, 11, 13] это свидетельствует о низкой катагенетической преобразованности изученного нами объекта.

В ряду выявленных нами особенностей состава МАУ ивановского асфальтита наибольший интерес представляет наличие и высокое относительное содержание изомеров фенилалканов C_{17}–C_{19}. По-видимому, это первый случай идентификации такого набора соединений в составе родственных нефти природных объектов. В самом деле, впервые аналогичный состав алкилбензолов был обнаружен при исследовании экстрактов почти 30 образцов аргиллитов [27]. Информация об идентификации гомологических рядов фенилалканов и толилалканов в нефтях и продуктах термолиза керогенов содержится в работах [7, 13, 21], но речь в них идет только об одном изомере, а именно 3-фенил-4-метилалканах и 3-толилалканах.

Генезис идентифицированных нами изомеров фенилалканов пока неясен. Нельзя исключить, что наличие этих необычных алкилбензолов обусловлено вкладом биомассы определенных видов бактерий.

В то же время, наиболее вероятной является предложенная в [27] гипотеза геосинтеза фенилалканов путем алкилирования бензола алкенами, кислотами и спиртами. В частности, такой путь образования полного набора изомеров фенилалканов продемонстрирован в работе [28]. Пытаясь объяснить аномально высокое содержание в некоторых нефтях 1-фенилпентадекана и его замещенных в бензольное кольцо метил- и диметипроизводных, авторы провели серию модельных экспериментов, заключающихся в нагревании (300 °C, трое суток) насыщенных первичных спиртов, α-олефинов и насыщенных карбоновых кислот с бензолом в присутствии керогена, сырой нефти и минерала монтмориллонита. Показано, что только в последнем случае (1-пентадеканол, бензол, монтмориллонит) отмечено образование существенного количества всех возможных изомеров от 1-фенилпентадекана до 8-фенилпентадекана. Несколько более высокое содержание характерно для 8-фенилпентадекана, содержащего симметрично разветвленный заместитель. Содержание 1-фенилпентадекана в продуктах является наименьшим. То есть, количественное соотношение изомеров фенилалкана сопоставимо с картиной, выявленной в экстрактах аргиллитов [27] и в ивановском асфальтите.

Заключение

Установлено, что в отличие от большинства нефтей и природных битумов ивановский асфальтит характеризуется необычным составом соединений практически всех изобарно-гомологических рядов моноциклических ароматических углеводородов. К числу особенностей их состава относятся, во-первых, явное преобладание 1-алкил-2,3,6-триметилбензолов состава C_{13}–C_{22} с изопреноидной цепью нерегулярного строения. Во-вторых, среди алкилтолуолов состава C_{13}–C_{25} явно преобладают орто-изомеры, что указывает на невысокий уровень катагенной преобразованности объекта. В-третьих, н-алкилбензолы практически отсутствуют в ряду моноалкилбензолов. Последние представлены полным набором изомеров фенилалканов состава C_{17}–C_{19}. Результаты модельных экспериментов, описанные в

[28], свидетельствуют, что наиболее вероятным путем геосинтеза идентифицированных нами фенилалканов является протекающая по карбоний-ионному механизму и катализируемая глинистыми минералами реакция взаимодействия первичных спиртов C_{11}–C_{13} с бензолом. Для окончательного обоснования этого пути образования фенилалканов в осадочной толще необходимо определить источники для исходных веществ. Тем не менее, можно считать, что наша работа – это первый случай идентификации такого необычного состава монозамещенных алкилбензолов в природных битумах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22. – № 6. – С. 723–728.
2. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Н-Алкилбензолы состава C_{12}–C_{30} в нефтях // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 20–30.
3. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
4. Summons R.E., Powell T.G. Identification of arylisoprenoids in source rock and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1987. – V. 51. – № 3. – P. 557–566.
5. Sinnighe Damste J.S., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. Identification of long-chain isoprenoid alkylbenzenes in sediments and crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1988. – V. 52. – № 11. – P. 2671–2677.
6. Xinke Y., Pu F., Philp R.P. Novel biomarkers found in South Florida Basin // Org. Geochem. – 1990 – V. 15. – № 4. – P. 433–438.
7. Коржов Ю.В. Состав и источники нефтяных моно- и биаренов: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1990. – 186 с.
8. Requejo J., Allan J., Creaney S., Gray N.R., Cole K.S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Palaeozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins // Org. Geochem. – 1992. – V. 19. – № 2. – P. 254–264.
9. Коржов Ю.В., Головко А.К. Состав алкилбензолов как отражение процессов преобразования нефтематеринского вещества // Геохимия. – 1992. – № 2. – С. 279–283.
10. Sinnighe Damste J.S., Kelly B.J., Betts S.E., Baas M., Maxwell J.R., de Leeuw J.W. Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary records of palaeosalinity // Org. Geochem. – 1993. – V. 20. – № 8. – P. 1201–1215.
11. Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1995. – V. 59. – № 24. – P. 5133–5140.
12. Koopmans M.P., Koster J., Schouten H.M.E., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Sininghe Damste J.S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1996. – V. 60. – № 20. – P. 4467–4496.
13. Головко А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 282–293.
14. Остроухов С.Б. К вопросу о происхождении нефтяных н-алкилбензолов состава C_{10} и выше // Химия нефти и газа: Матер. IV Междунар. конф. В 2-х т. – Томск: STT, 2000. – Т. 1. – С. 349–354.
15. Копрова Н.А., Андреев В.Н., Ведунова Н.К., Кузьминова М.Г., Поляков К.В. Условия образования жильных месторождений асфальтита на территории Куйбышевской и Оренбургской областей. (Труды Куйбышевск. НИИ НП. – Вып. 7). – Куйбышев, 1961. – 123 с.
16. Мжачих К.И. К вопросу о генезисе сернистых асфальтов и асфальтитов Оренбургской области // Геология и разработка нефтяных месторождений. (Труды Гипровостокнефть. – Вып. 2). – М.: Гостоптехиздат, 1959. – С. 178–200.
17. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. К вопросу о природе ивановского асфальтита Оренбургской области // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – № 2. – С. 43–48.
18. Клубов Б.А. Природные битумы Севера. – М.: Наука, 1983. – 208 с.
19. Бурван О.В., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Томсон Г.А. Характеристика природного асфальтита и продуктов его экстракционного разделения // Химия нефти и газа: Матер. IV Междунар. конф. В 2-х т. – Томск: STT, 2000. – Т. 1. – С. 222–225.
20. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
21. Коржов Ю.В., Головко А.К., Туров Ю.П. Изучение состава нефтяных алкилбензолов методом хромато-масс-спектрометрии // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1989. – Вып. 4. – С. 19–24.
22. Sinnighe Damste J.S., Kock-van-Dalen A.C., Albrecht P.A., de Leeuw J.W. Identification of long-chain 1,2-di-n-alkylbenzenes in Amposta crude oil from the Tarragona Basin, Spanish Mediterranean: Implications for the origin and fate of alkylbenzenes // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1991. – V. 55. – № 12. – P. 3677–3683.
23. Turov Y.P., Gooznjaeva M.Y., Vasiljev B.D. Aryl isoprenoids in oil fluid and underground waters from Minusinsk depression // Organic geochemistry: challenges for the 21st century. Book of Abstracts of the Communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry. – Seville-Spain, September 12–16, 2005. – V. 2. – P. 710–711.
24. Burdelnaya N.S., Boushnev D.A. Formation of organic matter from the Upper Jurassic oil shales of Sysola shale-bearing basin (Russia) // Organic geochemistry: challenges for the 21st century. Book of Abstracts of the Communications presented to the 22nd Intern. Meeting on Organic Geochemistry. – Seville-Spain, September 12–16, 2005. – V. 1. – P. 307–308.
25. Summons R.E., Powell T.G. Chlorobiaceae in Palaeozoic Seas revealed by biological markers, isotopes and geology // Nature. – 1986. – V. 319. – P. 763–765.
26. Определитель бактерий Берджи. В 2-х т. / Пер. с англ. под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уилльямса. – М.: Мир, 1997. – Т. 1. – 432 с.
27. Гончаров И.В., Носова С.В. Необычный состав алкилбензолов в экстрактах из пород // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 94–95.
28. Williams J.A., Dolcater D. L., Torkelson B.E., Winters J.C. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils // Org. Ceochem. – 1988. – V. 13. – № 1–3. – P. 47–59.